WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11D 1/83, 17/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/04058

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

6. Februar 1997 (06.02.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03046

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Juli 1996 (11.07.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 26 483.5

20. Juli 1995 (20.07.95)

DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Dusseldorf (DE).

(72) Erfinder: RÄHSE, Wilfried; Bahlenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). FUES, Johann, Friedrich; Herzogstrasse 15, D-41516 Grevenbroich (DE). GREGER, Manfred; Graudenzer Strasse 34, D-40599 Düsseldorf (DE). SANDKUHLER, Peter, Zum Lerchenfeld 9, D-41812 Erkelenz (DE). SCHMID, Karl-Heinz; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SURFACTANT MIXTURE OF ANIONIC SURFACTANTS BASED ON LONG-CHAIN ALKYL SULFATE SALTS WITH IMPROVED SOLUBILITY EVEN IN LOW TEMPERATURE WASH LIQUORS

(54) Bezeichnung: TENSIDABMISCHUNGEN MIT VERBESSERTER LÖSLICHKEIT VON ANIONTENSIDEN AUF BASIS LANGKETTIGER ALKYLSULFATSALZE AUCH BEI NIEDEREN FLOTTENTEMPERATUREN

(57) Abstract

Described is the use of non-ionic surfactants of the fatty-alcohol oligoethoxylate and/or oligopropoxylate type with capped terminal groups and which are water-soluble at room temperature to increase and/or accelerate the dissolution in the wash liquor - and hence the washing power - even at temperatures below 50 °C, of, in particular, low-solubility fatty-alcohol sulfate anionic-surfactant salts with washing and cleaning properties. The non-ionic surfactants with capped terminal groups produce efficient dissolution of even those anionic surfactants of the fatty-alcohol sulfate type which are currently of only limited use owing to their poor solubility in aqueous wash liquors at temperatures between 20 and 40 °C for instance. Typical examples of such anionic surfactants are the sodium salts of C_{16/18} fatty-alcohol sulfates which become more readily usable when mixed with the non-ionic surfactants proposed.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von nichtionischen Tensidverbindungen aus der Klasse der bei Raumtemperatur wasserlöslichen und mit Endgruppen-verschlossenen Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate zur Steigerung und/oder Beschleunigung der Löslichkeit - und damit der Waschkraft - insbesondere schwerlöslicher wasch- und reinigungsaktiver Aniontensidsalze auf Fettalkoholsulfat-Basis in der wäßrigen Flotte auch schon im Temperaturbereich bis höchstens 50 °C. Die Endgruppen-verschlossenen Niotensidverbindungen (EVNT) führen zu einer wirksamen Lösungsvermittlung auch solcher Aniontenside auf FAS-Basis, die aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in wäßrigen Waschflotten im Temperaturbereich von beispielsweise 20 bis 40 °C bisher hier nur beschränkt einsatzfähig sind. Charakteristische Vertreter solcher Aniontenside sind die Natriumsalze von C16/18-Fettalkoholsulfaten, die in Abmischung mit den EVNT in verbesserter Weise zum Einsatz gebracht werden können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

		an.	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AM	Armenien	GB	-	NE	Niger
AΤ	Österreich	GE	Georgien	NL	Niederlande
ΑU	Australien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BB	Barbados	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BE	Belgien	HU	Ungam	PL	Polen
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PT	Portugal
BG	Bulgarien	ΙΤ	Italien	RO	Rumānien
BJ	Benin	JP	Japan	RU	Russische Föderation
BR	Brasilien	KE	Kenya	· SD	Sudan
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SG	Singapur
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
СН	Schweiz	LI	Liechtenstein		
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal Swasiland
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	•
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
cz	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dānemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		
UA.	-a				

WO 97/04058 PCT/EP96/03046

TENSIDABMISCHUNGEN MIT VERBESSERTER LÖSLICHKEIT VON ANIONTENSIDEN AUF BASIS LANGKETTIGER ALKYLSULFATSALZE AUCH BEI NIEDEREN FLOTTENTERMPERATUREN

Aniontensiden auf Basis von Alkylsulfaten, insbesondere Alkalisalzen von Fettalkoholsulfaten (FAS), kommt beim Aufbau heutiger Textilwaschmittelformulierungen hohe Bedeutung zu. Diese im aufgetrockneten Zustand festen Aniontenside sind in Kombination mit nichtionischen Tensidverbindungen in breitem Umfang eingesetzte Grundbestandteile von Textilwaschmitteln. Die tensidischen Wertstoffe liegen hier bekanntlich in Abmischung mit weiteren Wert- und Hilfsstoffen des genannten Einsatzgebietes vor, wobei lediglich beispielhaft benannt seien Builder beziehungsweise Buildersysteme, Alkalisierungsmittel und gewünschtenfalls weitere Komponenten wie Bleichmittel, Bleichaktivatoren und dergleichen.

Aniontenside auf FAS-Basis sind insbesondere die Natriumsalze von Estern der Schwefelsäure mit Fettalkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs geeigneter Kettenlänge. Besondere Bedeutung kann dabei den Derivaten auf Naturstoffbasis zukommen, die sich bekanntlich durch ihre geradkettigen Fettalkoholreste – und die damit verbundene besondere ökologische Verträglichkeit – auszeichnen. Als FAS-Komponenten mit aniontensidischer Wirkung kommen insbesondere die entsprechenden Fettalkoholderivate einer Kettenlänge der Fettalkoholreste mit 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere der Bereich C12-18, in Betracht.

Die Wasch- und Reinigungsaktivität der einzelnen hier betroffenen Glieder dieser Reihe von FAS-Verbindungen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Veröffentlichungen (auf die hier generalisierend verwiesen wird). Für das Verständnis der erfindungsgemäßen Lehre sind 2 der zahlreichen in diesem Zusammenhang untersuchten Parameter bedeutungsvoll, die eine zueinander gegensätzliche Entwicklung mit steigender Zahl der

Kohlenstoffatome in dem geradkettigen Alkylrest aufweisen und damit zu einer unerwünschten Behinderung beziehungsweise Einschränkung dieser Aniontensidklasse führen können:

Die Löslichkeit der FAS-Natriumsalze nimmt mit steigender Kettenlänge insbesondere im Bereich niederer Flottentemperaturen - zum Beispiel im Temperaturbereich von etwa 20 bis 40°C - ab. Die waschtechnischen Eigenschaften dieser Aniontenside nehmen aber andererseits mit steigender C-Zahl der Fettalkoholreste zu. Aus waschtechnischen Überlegungen und insbesondere aus dem Gesichtspunkt der angestrebten Textilreinigung ist der Einsatz von FAS-Komponenten der hier betroffenen Art auf Basis gesättigter Fettalkohole mit 16/18-Kohlenstoffatomen besonders erwünscht. In der Verwirklichung dieses Ansatzes entstehen wegen der Schwerlöslichkeit dieser Komponenten insbesondere bei den genannten niederen Flottentemperaturen beträchtliche praktische Schwierigkeiten. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit gilt: Die Auflösung entsprechender fester Wertstoffzubereitungen in der kalten Waschflotte - wie sie in der Haushaltswaschmaschine in der Regel im Einspülvorgang vorgegeben ist - bereitet Schwierigkeiten. Wegen der hohen Krafft-Punkte der hier insbesondere betroffenen C16/18-FAS-Aniontenside kann im niederen Temperaturbereich der Waschflotte keine Micellbildung dieser Tensidwertstoffe eintreten. Die Spreitung der ungelösten Wertstoffanteile auf dem zu reinigenden Gut und damit die Förderung des Waschvorganges findet in diesem niederen Temperaturbereich nicht statt.

Der Stand der Technik kennt zahlreiche Ansätze zur Verringerung der hier angesprochenen Problematik. Die Mitverwendung von Strukturbrechern, Lösungsvermittlern, Komponenten zur Mischmicellbildung und dergleichen ist in zahlreichen Varianten vorgeschlagen worden. Ein für die praktische Verwertung heute besonders wichtiges Prinzip sieht vor, die besonders schwerlöslichen Aniontensidsalze auf Basis $C_{16/18}$ -FAS (abgeleitet von entsprechenden gesättigten Fettalkoholen) mit entsprechenden FAS-Komponenten auf Basis der kürzerkettigen Fettalkohole mit insbesondere 10 bis 14 C-Atomen einzusetzen. In der Summe deutlich verbesserte Ergebnisse werden beispielsweise erhalten, wenn Textilwaschmittel der hier betroffenen Art FAS-basierte Aniontenside enthalten, die zu wenigstens etwa 25

bis 30 Gew.-% - Gew.-% bezogen auf FAS-Gehalt - solche vergleichsweise kürzerkettigen FAS-Komponeten enthalten. Sichergestellt werden kann hier insbesondere eine hinreichende Auflösung beziehungsweise Dispergierung der an sich schwerlöslichen $C_{16/18}$ -FAS-Komponenten auch in der Frühphase des Waschvorganges in der Haushaltswaschmaschine. Zum tensidischen Reinigungsergebnis tragen diese vergleichsweise kürzerkettigen Fettalkoholsulfate allerdings nur begrenzt bei.

Die DE-43 32 373 und die zugehörige DE 44 03 323 (PCT/EP 94/03077) beschreiben wasserfreie Detergensgemische auf Basis langkettiger und kürzerkettiger Alkylsulfate der hier betroffenen Art – beziehungsweise deren Einsatz in durch Extrusion verdichteten Wasch- oder Reinigungsmitteln –, wobei zusätzlich als Strukturbrecher Fettalkohole und entsprechende Fettalkohol-Ethoxylate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und bis zu im Mittel 5 EO-Gruppen im Strukturbrechermolekül mitverwendet werden.

In der älteren deutschen Patentanmeldung P 44 06 210.9 sind granulare Wasch- und Reinigungsmittel unter Mitverwendung von Alk(en)ylsulfaten beschrieben, wobei insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester von C_{12-18} -Fettalkoholen als Aniontensidkomponenten zum Einsatz kommen. Aus waschtechnischer Sicht sind dabei die $C_{16/18}$ -Alk(en)ylsulfate besonders bevorzugt. Auch hier wird - insbesondere für den Einsatz in maschidiese veraleichsweise bevorzugt, Waschmittelgemischen nellen langkettigen Alkylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden einzusetzen, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen. Dabei soll das granulare Waschmittel mindestens 2 Teilextrudate in Abmischung enthalten, wobei das Teilextrudat I frei von Bleichmitteln ist, während das Teilextrudat II Bleichmittel enthält.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der bis heute offenbar nicht vorbeschriebenen Erkenntnis aus, daß die vergleichsweise schwerlöslichen Aniontenside auf Basis der längerkettigen Fettalkoholsulfatsalze in Gegenwart der wäßrigen Flotte auch schon im niedrigen Temperaturbereich bis

40 oder 50°C, insbesondere im Bereich von etwa 20 bis 35°C dann überraschend gut löslich werden, wenn sie gemeinsam mit ausgewählten nichtionischen Tensidverbindungen aus der Klasse der Endgruppen-verschlossenen Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate in der wäßrigen Flotte zum Einsatz kommen. Diese Endgruppen-verschlossenen niotensidischen Komponenten werden im nachfolgenden auch als "EVNT" bezeichnet. Ihr Einsatz gemeinsam mit den Aniontensiden auf FAS-Basis führt nicht nur zu einer Minderung der Lösungsproblematik der in kalter wäßriger Flotte schwerlöslichen Aniontenside auf FAS-Basis. Offensichtlich findet auch eine synergistische Wirkungsverstärkung bezüglich des Wasch- und Reinigungsergebnisses gerade schon im Bereich niederer Waschtemperaturen statt. Textilwaschmittel unter Einsatz der erfindungsgemäß sich gegenseitig beeinflussenden anionischen und nichtionischen Tensidkomponenten können damit auch schon im Temperaturbereich bis 50°C und insbesondere bei Flottentemperaturen im Bereich von 20 bis 40°C zu deutlich verbesserten Waschergebnissen führen.

Gegenstand der Erfindung

Erfindungsgegenstand ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von nichtionischen Tensidverbindungen aus der Klasse der bei Raumtemperatur wasserlöslichen, mit Endgruppen-verschlossenen Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate - im nachfolgenden mit "EVNT" bezeichnet - zur Steigerung und/oder Beschleunigung der Löslichkeit wasch- und reinigungsaktiver Aniontensidsalze auf FAS-Basis in wäßrigen Flotten auch schon im Bereich gleich/kleiner 50°C, vorzugsweise im Temperaturbereich bis 40°C. Vorzugsweise werden EVNT verwendet, welche Hydroxylzahlen von höchstens 25, vorteilhafterweise gleich/kleiner 15 und insbesondere kleiner 10 aufweisen. Die niotensidische EVNT-Komponente wird insbesondere zusammen mit bei Raumtemperatur und im Temperaturbereich bis wenigstens 40°C schwerlöslichen Aniontensiden auf Basis von FAS-Salzen verwendet. Die wichtigsten Aniontensidsalze sind dabei für die Anwendung gemäß der Lehre der Erfindung wenigstens überwiegend gesättigte und im Temperaturbereich von 20 bis 40°C in wäßriger Flotte schwerlösliche C16/18-FAS-Aniontenside, insbesondere die entsprechenden Natriumsalze.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein für den Einsatz in der Textilwäsche auch bei niederen Flottentemperaturen geeignetes Aniontensid/Niotensid-Feststoffcompound, enthaltend anteilsweise bei Flottentemperaturen wenigstens tensidkomponente gleich/kleiner 50°C schwerlösliche FAS-Salze, insbesondere Alkalisalze von gesättigten $C_{16/18}$ -Fettalkoholsulfaten - gewünschtenfalls in Abmischung mit weiteren Wert- und/oder Hilfsstoffen aus dem Bereich der Textilwaschmittel. Die erfindungsgemäße Lehre ist hier dadurch gekennzeichnet, daß als lösungsvermittelnde Niotensidkomponente bei Raumtemperatur wasserlösliche, Endgruppen-verschlossene Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate mit Hydroxylzahlen gleich/kleiner 25 vorliegen. Besonders geeignete EVNT der angegebenen Art kennzeichnen sich durch Hydroxylzahlen unter 10.

In einer wichtigen Ausführungsform sind hier die lösungsvermittelnden Niotenside wenigstens anteilig durch Eintrag einer fließfähigen Zubereitung dieser Komponente – die insbesondere eine Schmelze sein kann – in ein vorgebildetes Aniontensid-Feststoffgut eingemischt worden. Besonders geeignete Feststoffcompounds dieser Art enthalten die EVNT als Imprägniermasse auf beziehungsweise in einem schwerlöslichen FAS-Trägerbead mit bevorzugt mikroporöser Grundstruktur.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Textilwaschmittel, insbesondere in Form eines verdichteten schütt- und rieselfähigen Feststoffgutes mit Schüttdichten von wenigstens 500 g/l, insbesondere gleich/größer 700 g/l, enthaltend anionische und nichtionische waschaktive Tensidverbindungen, anorganische und/oder organische Builderkomponenten und gewünschtenfalls weitere Wert- und/oder Hilfsstoffe aus dem Bereich der Textilwaschmittel. Die erfindungsgemäße Lehre ist hier dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil der Textilwaschmittel bei Temperaturen gleich/kleiner 40°C schwerlösliche Aniontenside auf Basis von FAS, insbesondere entsprechende Alkalisalze von gesättigten C16/18-Fettalkoholsulfaten, zusammen mit Endgruppen-verschlossenen Niotensidverbindungen der zuvor angegebenen Definition vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind dabei in die Textilwaschmittel Aniontensid/Niotensid-Feststoffcompounds im Sinne der zuvor gegebenen Definition eingearbeitet.

Die erfindungsgemäße Lehre betrifft schließlich in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung solcher Textilwaschmittel zur Textilwäsche bei Flottentemperaturen gleich/kleiner 50°C und insbesondere im Bereich von 20 bis 40°C.

Einzelheiten zur Erfindung

Der gemeinsame Einsatz von Aniontensiden - gerade auch aus der Klasse der erfindungsgemäß betroffenen Fettalkoholsulfate - zusammen mit nichtionischen Tensidverbindungen ist auf dem Gebiet der Textilwaschmittel seit Jahrzehnten selbstverständliche Praxis. Eine der wichtigsten hier eingesetzten Niotensidklassen sind alkoxylierte Fettalkoholabkömmlinge und insbesondere entsprechende Fettalkohol-Ethoxylate und/oder -Propoxylate. Niotenside dieser Art zeichnen sich durch endständige freie Hydroxylgruppen und dementsprechend vergleichsweise hohe Hydroxylzahlen aus, die im Bereich von wenigstens 100 und üblicherweise im Bereich von etwa 100 bis 150 liegen. So zeigt das in Textilwaschmitteln in großem Umfang zum Einsatz kommende C_{12-18} -Fettalkoholethoxylat mit im Schnitt 7 EO-Einheiten im Molekül - beispielsweise das von der Anmelderin unter der geschützten Handelsbezeichnung "Dehydol LT 7" vertriebene Produkt - eine Hydroxylzahl von 106 bis 112. Das entsprechende Fettalkoholderivat mit im Schnitt 5 EO-Gruppen - Handelsprodukt der Anmelderin "Dehydol LT 5" - besitzt eine Hydroxylzahl im Bereich von 129 bis 136. Charakteristisch für diese bisher aus waschtechnischen Überlegungen eingesetzten nichtionischen Tensidkomponenten ist im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung allerdings, daß ihre Mitverwendung in FAS-haltigen Waschmittelgemischen die an sich seit Jahrzehnten erwünschte Anhebung der Löslichkeit schwerlöslicher FAS-Typen im Bereich niederer Flottentemperaturen von beispielsweise 20 bis 40°C nicht sicherstellt.

Bekannt ist es weiterhin, die hier gerade beschriebenen Niotensidverbindungen auf Basis von Alkyloligo-EO- beziehungsweise -PO-Ethern dadurch zu modifizieren, daß auch ihre freien Hydroxylendgruppen unter Etherbildung zur Abreaktion gebracht werden. Verbindungen dieser Art sind als schaumarme, alkalistabile Tenside/Entschäumer für industrielle Reinigungsverfahren im großtechnischen Einsatz. Sie werden von der Anmelderin

beispielsweise unter der geschützten Handelsbezeichnung "Dehypon" vertrieben. Lediglich beispielhaft seien hier die Handelsprodukte "Dehypon LT 104" beziehungsweise "Dehypon LS 104" benannt, die mit n-Butylresten Endgruppen-verschlossene Fettalkoholethyoxylate mit im Schnitt 10 E0-Gruppen bei C12/18- beziehungsweise C12/14-Fettalkoholresten darstellen. Diese Endgruppen-verschlossenen Tensidverbindungen zeichnen sich durch Hydroxylzahlen kleiner 10 aus, ihr Trübungspunkt - bestimmt gemäß DIN-ISO 3015 - liegt bei gleich/kleiner 27°C, ihr Fließpunkt - bestimmt gemäß DIN-ISO 3016 - beträgt gleich/größer 25°C.

Die erfindungsgemäße Lehre in ihren verschiedenen Varianten geht von der bis zum heutigen Tag offenbar nicht erkannten Tatsache aus, daß der gleichzeitige Einsatz von in kaltem Wasser vergleichsweise schwerlöslichen Aniontensiden auf FAS-Basis einerseits und den hier genannten Endgruppen-verschlossenen nichtionischen Tensidverbindungen auf Fettalkohol-Oligo-Alkoxylaten zu einer synergistischen Wirkungssteigerung in mehrfacher Hinsicht führt: Die Löslichkeit der Aniontensidkomponente auf FAS-Basis auch im Bereich vergleichsweise niederer Flottentemperaturen von etwa 20 bis 40°C wird in einem überraschend hohen Ausmaß verbessert beziehungsweise ermöglicht. Möglicherweise ist hierfür eine besonders ausgeprägte Verwirklichung des Prinzips der Mischmicellbildung verantwortlich oder wenigstens mitverantwortlich. Gleichzeitig zeichnet sich die erfindungsgemäß als eine Mischungskomponente eingesetzte Niotensidklasse EVNT auch gerade im Bereich niederer Flottentemperaturen durch eine besonders starke Netzwirkung aus. Wichtige Teilschritte des Waschvorganges am verschmutzten Textil werden dadurch besonders begünstigt, genannt seien hier beispielsweise die Verdrängung der im Textilmaterial und insbesondere in der individuellen Faser festgehaltenen mikrodispersen Luft unter gleichzeitiger Benetzung der Feststoffoberfläche mit der flüssigen Flotte. Es hat sich dabei gezeigt, daß insbesondere fetthaltige Textilanschmutzungen in überraschend starken Ausmaß diesem durchdringenden Netzen zugänglich werden. Ohne Anspruch auf vollständige Darstellung der im Waschvorgang insgesamt auftretenden Teilprozesse gilt, daß als Gesamtergebnis der Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre das seit langer Zeit angestrebte Ziel der wirkungsvoll verbesserten Textilwäsche auch schon im Bereich niederer Flottentemperatur zugänglich wird.

Zu den beiden Wertstoffklassen, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre zum gemeinsamen Einsatz kommen und einerseits die Aniontenside vom FAS-Typ sowie andererseits die nichtionischen Tenside vom EVNT-Typ sind, gelten im einzelnen die nachfolgenden bevorzugten Angaben:

Anionische Tenside vom Sulfattyp sind insbesondere die Salze der Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs. Die Alkohole können dabei gesättigt, gegebenenfalls aber auch olefinisch ungesättigt sein, die entsprechenden Sulfate werden dementsprechend nachfolgend als Alk(en)ylsulfate bezeichnet.

Die bevorzugten Alk(en)ylsulfate sind die Alkalisalze und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester von C_{10-24} -Fettalkoholen, insbesondere C_{12-18} -Fettalkoholen. FAS-Typen sowohl auf Basis vergleichsweise niedriger Kohlenstoffketten des hier genannten Bereiches als olefinisch ungesättigte FAS-Typen auch des höheren Bereiches zeigen aus sich heraus eine vergleichsweise bessere Wasserlöslichkeit auch bei niederen Temperaturen, gleichwohl kann der Einsatz auch solcher FAS-Typen in Kombination mit den erfindungsgemäßen EVNT-Niontensiden sinnvoll sein. Besondere Bedeutung hat die erfindungsgemäße Lehre für die Verwendung von Alkylsulfaten des Bereiches $C_{16/18}$, wobei hier entsprechenden gesättigten Fettalkoholsulfaten wiederum besondere Bedeutung zukommt. Darüberhinaus gilt: Bevorzugt können Schwefelsäurehalbester der C₁₂₋₁₈-Fettalkohole sein, beispielsweise also entsprechende Verbindungen auf Basis Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder aber auch auf Basis der C_{10-20} -Oxoalkohole, sowie FAS-Typen entsprechender sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Bevorzugt sind FAS-Salze auf Basis primärer Alkohole natürlichen Ursprungs, die sich durch ein besonders günstiges Abbauverhalten auszeichnen. Geeignet sind aber auch Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten Alkylrest, insbesondere geradkettigen Alkylrest enthalten. Diese zuletzt genannten Verbindungen zeigen ein analoges Abbauverhalten wie die entsprechenden FAS-Komponenten auf Basis fettchemischer Rohstoffe. Aus waschtechnischem Interesse sind C16/18-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Sie können gewünschtenfalls in Abmischung mit insbesondere kürzerkettigen Alkylsulfaten zum Einsatz

kommen, wobei jedoch im allgemeinen die Talgfettalkoholsulfate wenigstens 50 Gew.-% und insbesondere wenigstens 70 bis 90 Gew.-% der Alkylsulfatmischung ausmachen. Insbesondere kann die Mitverwendung begrenzter Mengen an $C_{10/14}$ -FAS-Aniontensiden bevorzugt sein.

Im Rahmen dieser Erfindung werden alle vorgenannten Alk(en)ylsulfate, also auch diejenigen, die auf Oxoalkoholen basieren oder einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten Alkylrest besitzen, als Fettalkohole verstanden beziehungsweise verkürzt mit "FAS" wiedergegeben.

FAS-haltige Wertstoffgemische der Erfindung und insbesondere die entsprechenden Abmischungen auf Basis von Talgalkoholsulfat können aber auch begrenzte Mengen weiterer bekannter Aniontenside enthalten. Lediglich beispielhaft seien hier benannt die Klassen der Sulfobernsteinsäureester und/oder Schwefelsäuremonoester der mit niederen Alkylenoxiden modifizierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole des Fettbereiches. Auch die Mitverwendung von Seifen, insbesondere entsprechenden Verbindungen des Bereiches der gesättigten C_{12-24} -Fettsäuren ist geeignet. Auch hier sind entsprechende Alkalisalze und hier wiederum die Natriumseifen besonders bevorzugte Verbindungen. Grundsätzlich gilt auch hier, daß in der bevorzugten Ausführungsform die bei niederen Flottentemperaturen schwerlöslichen Aniontenside auf FAS-Basis und insbesondere die entsprechenden Talgalkoholsulfatsalze den wenigstens überwiegenden Anteil des Aniontensidgemisches ausmachen und dabei in bevorzugten Ausführungsformen zu wenigstens 60 bis 80 oder auch zu wenigstens 90 Gew.-% - Gew.-% hier jeweils bezogen auf das Aniontensidgemisch - in dieser aniontensidischen Komponente vorliegen.

Die erfindungsgemäß als Mischungskomponente eingesetzte Klasse der nichtionischen Tensidverbindungen auf EVNT-Basis sind vorzugsweise endständig veretherte Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate, deren Fettalkoholreste wenigstens 8 C-Atome und insbesondere 10 bis 22 C-Atome aufweisen. Auch hier können die Fettalkoholreste aliphatisch gesättigt oder auch wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigt sein, wobei den aliphatisch gesättigten Resten die bevorzugte Bedeutung zukommt. Auch in

dieser EVNT-Komponente können sich die Fettalkoholreste von entsprechenden Alkoholkomponenten natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs ableiten. Sie sind dementsprechend geradkettig und/oder verzweigt, wobei hier den geradkettigen und dabei wiederum den geradkettig-geradzahligen Verbindungen aufgrund ihrer hohen ökologischen Verträglichkeit besondere Bedeutung zukommt.

Charakteristisches Merkmal dieser Niotensidklasse ist ihr endständiger Verschluß der Oligo-Alkoxykette durch eine Ethergruppe. Dieser Kettenverschluß wird dabei in der bevorzugten Ausführungsform durch Reste monofunktioneller Alkohole und insbesondere entsprechender Alkanole gebildet. Diese Endgruppe kann dabei geradkettig und/oder verzweigt sein, wobei sich bevorzugte Restgruppen der hier betroffenen Art von monofunktionellen Alkoholen des Bereiches von C_{1-25} , insbesondere $_{1-15}$ ableiten. Besonders wichtige Vertreter der EVNT leiten sich in ihrer kettenverschließenden Endgruppe von monofunktionellen gesättigten Alkoholen mit bis zu 10 und insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen ab. Besonders bevorzugt können als Kettenverschluß entsprechende Reste mit 2 bis 6 C-Atomen sein. Mit dem Methanolrest oder mit anderen niederen monofunktionellen Alkoholresten, Endgruppen-verschlossene n-Butanolrest dem beispielsweise Verbindungen sind - wie bereits ausgeführt - Handelsprodukte, denen hier besondere Bedeutung zukommen kann.

Die Länge des jeweiligen Oligo-Alkoxyrestes zwischen den beiden Endgruppen-verschließenden Ethergruppierungen bestimmt sich unter Berücksichtigung der im Einzelfall spezifischen Struktur, insbesondere durch das hydrophile/lipophile Verhalten des Gesamtmoleküls. Im Bereich der beschriebenen bevorzugten Endgruppen-verschlossenen Fettalkohol-Oligo-Alkoxylate können entsprechende Kettenlängen der Oligo-Alkoxygruppen im Bereich von etwa 5 bis 20 Oligo-Alkoxyeinheiten bevorzugt sein, wobei hier entsprechende Verbindungen mit beispielsweise 7 bis 15 Alkoxygruppierungen in der Oligo-Alkoxygruppe besonders bevorzugt sind. Innerhalb der Alkoxyreste kommt den EO-Resten wiederum besondere Bedeutung zu. Besonders wichtige Vertreter der EVNT sind dementsprechend für die Lehre des erfindungsgemäßen Handelns Oligoethoxylate von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen, deren Oligo-EO-Reste insbesondere 7 bis 15 EO-Einheiten aufweisen und die

weiterhin bevorzugt mit C_{1-8} -monofunktionellen Alkoholen endständig verethert sind.

Die Auswahl erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzter EVNT-Komponenten wird aber auch durch zwei weitere Stoffparameter mitbeeinflußt: Nichtionische Tenside zeichnen sich bekanntlich bei der Auflösung in wäßriger Flotte dadurch aus, daß sie - hinreichende Löslichkeit vorausgesetzt - in kaltem Wasser klarlöslich sind und bei Steigerung der Flottentemperatur plötzlich zu einer Trübung führen. Diese Trübung wird durch eine Entmischung in zwei flüssige Phasen verursacht, von denen die eine tensidärmer, die andere tensidreicher ist als die Ausgangslösung. Die tensidreichere Phase liegt in Form feiner Tröpfchen vor, die in der kontinuierlichen tensidärmeren Phase dispergiert sind. Erfindungsgemäß bevorzugte EVNT-Komponenten zeigen Trübungspunkte - bestimmt nach DIN-ISO 3015 - im Bereich von wenigstens 10 bis 15°C und vorzugsweise bei wenigstens 20 bis 25°C. Hiermit kann sichergestellt werden, daß bei der Primärauflösung der EVNT-Niotenside im Bereich niederer Flottentemperaturen - wie sie beispielsweise in der Haushaltswaschmaschine im Einspülvorgang vorliegen -, wäßrig-klare Lösungen dieser Niotensidkomponente vorliegen, die zu einer sofortigen intensiven Spreitung der Tensidwertstoffe auf dem zu reinigenden Textilgut führen.

Bevorzugt sind weiterhin EVNT-Komponenten der geschilderten Art, die Fließpunkte – bestimmt nach DIN-ISO 3016 – von höchstens 45°C und insbesondere unterhalb 35°C besitzen. Verbindungen mit Fließpunkten im Bereich von gleich/größer 25 bis 30°C kann hier wiederum besondere Bedeutung zukommen.

Die Mischungsverhältnisse der Aniontenside auf FAS-Basis einerseits und der Niotenside auf EVNT-Basis andererseits können in einem weitem Bereich gewählt werden. So lassen sich stark ausgesprägte Wirkungssteigerungen zum Beispiel im Löseverhalten im erfindungsgemäßen Sinne schon bei Einsatz von einigen Gew.-%, beispielsweise 1 bis 5 Gew.-%, an niotensidischer EVNT-Komponente erzielen - Gew.-% hier und in der nachfolgenden Erörterung jeweils bezogen auf das Stoffgemisch aus FAS-Aniontensid und EVNT-Niotensid.

Auf der anderen Seite kann die niotensidische EVNT-Komponente den weitaus überwiegenden Anteil des Tensidgemisches ausmachen.

Grundsätzlich gilt damit für mögliche Mischungsverhältnisse der hier angesprochenen Tensidklassen, daß Mengenbereiche von etwa 2:98 bis 98:2, vorzugsweise von 5:95 bis 95:5 und insbesondere 10:90 bis 90:10 - die Zahlenwerte jeweils als Gew.-% FAS:EVNT und bezogen auf das Gemisch von beiden Tensidtypen - geeignet sind. Weiterhin bevorzugte Bereiche für die jeweiligen Mischungsverhältnisse an schwerlöslichen FAS-Aniontensiden und lösungsvermittelnde Niotenside liegen in den nachfolgenden Mengenverhältnisse (Gewichtsanteile FAS:Niotensid): 90:10 bis 30:70, vorzugsweise 85:15 bis 40:60 und insbesondere 75:25 bis 50:50. Auf Besonderheiten zu solchen Mischungsverhältnissen im Zusammenhang mit der im nachfolgenden noch geschilderten Ausführungsform eines entsprechend mit Niotensiden beladenen Trägerbeads auf FAS-Basis wird noch eingegangen.

Wie bereits erwähnt, kann die erfindungsgemäße tensidische Wirkstoffmischung allein aus den beiden Komponenten FAS-Aniontensid und EVNT-Niotensid gebildet sein. Die erfindungsgemäße Lehre sieht jedoch vor, daß auch weitere Mischungskomponenten in den Stoffmischungen zugegen sind. Hierbei kann es sich insbesondere um Wertstoffe und/oder Hilfsstoffe aus dem Bereich der Textilwaschmittelformulierungen handeln. Besondere Bedeutung kann dabei bei Raumtemperatur festen Mischungskomponenten zukommen, die eine feste und gut handhabbare Darreichungsform des Tensidgemisches auch bei höheren Anteilen an solchen Niotensidkomponenten sicherstellen, die bei Raumtemperatur oder nur mäßig angehobenen Temperaturen als Flüssigkomponenten vorliegen. Beispiele für solche Mischungskomponenten sind ohne Anspruch auf Vollständigkeit: Anorganische lösliche oder feinteilig unlösliche Komponenten wie Alkalisierungsmittel auf der Basis von Soda, Alkalisilikat beziehungsweise unlöslicher Waschmittelbuilderkomponenten etwa von der Art der Zeolithe wie Zeolith A, X und/oder P in Waschmittelqualität, organische Mischungskomponenten bevorzugt in Feststofform, beispielsweise Cobuilder von der Art des Natriumcitrat und/oder entsprechender polymerer Carbonsäurekomponenten auf die im nachfolgenden noch im einzelnen näher eingegangen wird. Geeignet sind aber noch weitere feste Tensidkomponenten, zum Beispiel andere Aniontenside, APG und dergleichen.

Solche Mischungskomponenten können dabei durchaus in beträchtlichem Ausmaß vorliegen und gegebenenfalls sogar die überwiegende Feststoffmenge ausmachen. In wichtigen Ausführungsformen werden allerdings wenigstens 30 bis 50 Gew.-% des jeweiligen Mehrstoffcompounds durch die FAS-Aniontenside und hier insbesondere durch $C_{16}/18$ -Talgalkoholsulfat gebildet.

In einer besonders interessanten Ausführungsform betrifft die Erfindung für den Einsatz in der Textilwäsche auch bei niederen Flottentemperaturen Aniontensid/Niotensid-Feststoffcompounds, geeignete Aniontensidkomponente wenigstens anteilsweise bei Flottentemperaturen unterhalb 50°C schwerlösliche FAS-Salze und dabei insbesondere entsprechende Alkalisalze von gesättigten $C_{16/18}$ -Fettalkoholsulfaten. In bevorzugt weitgehend homogener Abmischung mit diesen Aniontensidkomponenten liegen die erfindungsgemäß definierten lösungsvermittelnden Niotensidkomponenten vom EVNT-Typ vor. Hier kommt einer Ausführungsform besondere Bedeutung zu, die durch ein 2-stufiges Verfahren zugänglich ist. In einer ersten Arbeitsstufe wird aus einer insbesondere wäßrigen Zubereitung der Aniontensidkomponente beziehungsweise ihren Abmischungen mit weiteren Wertund/oder Hilfsstoffen ein Trägercompound gebildet. In einer zweiten Arbeitsstufe wird dieses Trägercompound mit den erfindungsgemäß eingesetzten Niotensiden auf EVNT-Basis beaufschlagt.

Dabei sind Compounds bevorzugt, in denen die lösungsvermittelnden Niotenside wenigstens anteilsweise durch Eintrag einer fließfähigen Zubereitung dieser Komponente, insbesondere entsprechender Schmelzen, in das vorgebildete Aniontensid-Feststoffgut eingemischt worden sind.

Besonders wirkungsvoll gelingt hier die Vereinigung der beiden erfindungsgemäß definierten Tensidtypen, wenn das vorgebildete Trägercompound auf Aniontensidbasis eine hinreichende Saug- und Aufnahmefähigkeit für das in flüssiger Phase aufgetragene EVNT-Niontensid besitzt. Geeignet sind damit insbesondere entsprechende primär gebildete FAS-Trägerbeads, die sich durch eine hinreichend poröse und bevorzugt durch eine mikroporöse Grundstruktur auszeichnen. Zur Einstellung dieses bevorzugten Grundzustandes im Aniontensidträgerbead kann von einer durch die Anmelderin entwickelten Technologie vorteilhaft Gebrauch gemacht werden, die die

Auftrocknung wäßriger Zubereitungen der Aniontensidkomponente im Sprühund/oder Wirbelschichtverfahren unter Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsmedium beschreibt. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang insbesondere auf die Offenbarung der nachfolgenden Druckschriften, jeweils in der Form der DE-A1: 40 30 688; 42 04 035; 42 04 090; 42 06 050; 42 06 521; 42 06 495; 42 08 773 und 42 09 432. Für die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zuletzt angesprochene Variante ist besonders aussagekräftig die Offenbarung der DE-A1 42 34 376. Beschrieben werden hier für den Einsatz in Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln geeignete Wertstoffe und Wertstoffgemische in Form eines schüttfähigen kornförmigen Gutes, das durch Beladen eines Grundkornes (Trägerbead) mit einer Wertstoffe der angegebenen Art enthaltenden Zubereitung (Auftragsmasse) gewonnen wird. Dabei gilt im einzelnen, daß das Trägerbead ein durch Sprühund/oder Wirbelschichttrocknung in überhitztem Wasserdampf gewonnenes Material ist und sich im unbeladenen Zustand durch eine poröse Grundstruktur ausweist. Insbesondere werden dabei entsprechende mikroporöse Trägerbeads beschrieben, die im Temperaturbereich von 100 bis 110°C, bevorzugt im Temperaturbereich bis etwa 120°C, als Feststoff vorliegen, dessen Plastizität und Oberflächenklebrigkeit derart eingeschränkt sind, daß substantielle Verklebungen der Teilchen miteinander und/oder Verklebungen deren offenporigen Innenstruktur auch unter den Bedingungen der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes ausscheiden. Trägerbeads dieser Art können mit fließfähigen Imprägniermassen beladen werden, die dann zu einem wenigstens substantiellen Anteil in die poröse Innenstruktur des Trägerbeads eingetragen werden und dabei diese poröse Innenstruktur zu einem wenigstens substantiellen Anteil belegen. Geschildert sind in dieser zuletzt genannten Druckschrift gerade auch entsprechende mikroporöse Trägerbeads auf Basis von FAS-Aniontensiden, die in Abmischung mit meist untergeordneten Mengen an festen Wert- und/oder Hilfsstoffen aus dem Gebiet der Textilwaschmittel durch Heißdampftrocknung entsprechender wäßriger Zubereitungen erhalten werden. Dieses mikroporöse Gut kann dann mit fließfähigen Niotensiden belegt werden. Dabei sind in der speziellen Offenbarung dieser Druckschrift die im Gebiet der Textilwaschmittel bisher üblichen Niotenside auf Basis ethoxylierter und nicht Endgruppen-verschlossener Fettalkohole beschrieben. Die Offenbarung dieser hier aufgezählten Druckschriften zum Prinzip der Trocknung unter Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsmedium und insbesondere die spezifische Offenbarung der zuletzt genannten DE-A1 42 34 376 wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

In einer besonders wichtigen Ausgestaltung der Erfindung in der hier besprochenen Ausführungsform liegen mikroporöse Feststoffcompounds vor, die die FAS-Aniontensidkomponente als Trägerbead - hergestellt durch Trocknung entsprechender wäßriger Zubereitungen unter Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas - enthalten und dann mit einer fließfähigen Zubereitung der EVNT-Komponente beaufschlagt und getränkt worden sind. Das mikroporöse Trägerbead kann dabei neben seinem Aniontensidgehalt auf FAS-Basis auch kleinere oder größere Mengen weiterer Feststoffkomponenten in bevorzugt homogener Abmischung mit dem FAS-Aniontensid enthalten. Auch hier gilt die bevorzugte Lehre, daß solche Wertstoffgemische als Trägerbead bevorzugt sind, die im Temperaturbereich von 100 bis 110°C als Feststoff vorliegen, dessen Plastizität und Oberflächenklebrigkeit derart eingeschränkt sind, daß substantielle Verklebungen der Teilchen miteinander und/oder Verklebungen deren offenporigen Innenstruktur auch unter den Bedingungen der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes ausscheiden. Das so hergestellte mikroporöse Trägerbead wird dann in einer zweiten Arbeitsstufe mit der fließfähigen EVNT-Komponente beaufschlagt, wobei hier insbesondere der Auftrag von flüssigen Schmelzen des EVNT auf das gegebenenfalls vorerwärmte mikroporöse Aniontensid-Trägerbead vorgenommen wird.

Auf diese Weise hergestellte, wenigstens weitgehend homogene Stoffmischungen der beiden erfindungsgemäß wesentlichen Tensidkomponenten zeichnen sich nicht nur durch die angestrebten Verbesserungen im praktischen Einsatz aus. Möglich ist auf diese Weise insbesondere auch die Herstellung eines schütt- und rieselfähigen Gutes mit deutlich erhöhten Schüttdichten von beispielsweise wenigstens 350 bis 400 g/l, vorzugsweise von wenigstens 550 g/l und insbesondere von wenigstens 600 g/l. Unter Berücksichtigung der heute in der Textilwaschmitteltechnologie geforderten hohen Schüttgewichte der Wertstoffgemische ist hier ein besonders einfacher Zugang zu in der Praxis erwünschten Mehrkomponenten-Compounds möglich.

Wie angegeben betrifft die Erfindung schließlich auch Textilwaschmittel insbesondere in Form eines verdichteten schütt- und rieselfähigen Feststoffgutes mit Schüttdichten von wenigstens 500 g/l und insbesondere von wenigstens 700 g/l, wobei anionische und nichtionische waschaktive Tensidverbindungen in Abmischung mit anorganischen und/oder organischen Builderkomponenten und gewünschtenfalls weiteren Wert- und/oder Hilfsstoffen aus dem Bereich der Textilwaschmittel vorliegen. Für die erfindungsgemäße Lehre ist hier die Elementenkombination bestimmend, daß in diesen Textilwaschmitteln wenigstens anteilsweise Aniontenside auf Basis von Fettalkoholsulfaten vorliegen, die bei Temperaturen gleich/kleiner 40°C schwerlöslich sind - wobei es sich insbesondere um Alkalisalze von gesättigten C_{16/18}-FAS handelt - und daß zusammen mit diesen Aniontensiden nichtionische Tensidverbindungen aus der Klasse der bei Raumtemperatur Endgruppen-verschlossenen Fettalkohol-Oligowasserlöslichen, mit Ethoxylate und/oder -Propoxylate (EVNT) vorliegen. Textilwaschmittel dieser Art sind für den Einsatz bei Flottentemperaturen gleich/kleiner 50°C und insbesondere für eine wirkungsvolle Textilwäsche schon im Temperaturbereich von 20 bis 40°C geeignet. Dabei wird durch die erfindungsgemäße Tensidkombination von Aniotensid/Niotensid insbesondere der Verschmutzungsbereich fettiger beziehungsweise fetthaltiger Anschmutzungen erfaßt. Im übrigen kann die Waschmittelzusammensetzung im Rahmen des bekannten Wissens den weiterführenden Anforderungen an heutige Textilwaschmittel angepaßt werden. Auf die umfangreiche einschlägige Literatur wird hier verwiesen. Im nachfolgenden sind lediglich summarisch wesentliche Angaben zusammengefaßt.

Zusätzlich zu den bisher ausdrücklich aufgezählten aniontensidischen Komponenten können übliche weitere Aniontenside, insbesondere Alkylbenzolsulfonat und vergleichbare anionische Tensidkomponenten, im Gemisch vorliegen. Ebenso können zusätzlich zu den niotensidischen Verbindungen vom EVNT-Typ die heute in Textilwaschmitteln üblichen nichtionischen Tenside mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol EO pro Mol Alkohol. Der Alkoholrest kann linear oder auch verzweigt und dabei dann bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein. Auch hier sind dement-

sprechend Fettalkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs geeignete Grundkörper für die Niotensidausbildung. Bevorzugt sind Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen dabei statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (Narrow-Range-Ethoxylates, NRE). Der Gehalt der Waschmittel an solchen konventionellen Niontensiden kann beispielsweise im Bereich bis 15 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 5 bis 10 Gew.-% liegen.

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP-A-58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Diese sowie andere in der JP 06/116599 beschriebenen Tenside, welche die Gelierung des Mehrstoffgemisches beim Kontakt mit Wasser verhindern, können auch zur Verbesserung der Lösegeschwindigkeit eingesetzt werden. Weitere Strukturbrecher, die anstelle dieser Tenside oder zusätzlich eingesetzt werden können, sind der Beschreibung in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 zu entnehmen.

Weitere geeignete nichtionische Tenside als Mischungskomponenten sind Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_X$, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glukose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Der Gehalt der Textilwaschmittel an Alkylglykosiden beträgt beispielsweise bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Amionoxide und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge solcher nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der gegebenenfalls mitverwendeten ethoxylierten Fettalkohole und der alkoxylierten Fettsäurealkylester, und liegt insbesondere dabei unterhalb der Hälfte dieser Komponenten.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I

$$\begin{array}{c|c}
R^3 \\
\downarrow \\
R^2-CO-N-(Z)
\end{array} \tag{I}$$

in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und (Z) für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Als Buildersubstanz eignen sich die in der einschlägigen Technik bekannten feinteilig unlöslichen oder auch löslichen Stoffe dieser Art. Zur Klasse der feinteilig unlöslichen Builder zählen feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolithe, vorzugsweise Zeolith NaA, Zeolith X und/oder Zeolith P. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm auf und enthalten im Fall des Zeolith A beispielsweise 18 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise bekannt aus DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405.

Weitere geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute als Buildersubstanz sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_{\times}O_{2x+1}\cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2,3 oder 4 sind. Entsprechende Schichtsilikate werden beispielsweise in der EP-A-O 164 514 beschrieben.

Es eignen sich aber auch amorphe Silikate, insbesondere Natriumsilikate mit einem Na₂0: SiO₂-Verhältnis von 1:2,0 bis 1:3,0 und/oder Carbonat-Silikat-Compounds als Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für den Zeolitheinsatz als Buildersubstanz. Unter dem hier gebrauchten Begriff "amorph" wird im Rahmen der Erfindungsbeschreibung auch "röntgen-amorph" verstanden. Die entsprechenden Produkte können dabei durchaus mikrokristalline Bereiche aufweisen.

Zusätzlich können in den Textilwaschmitteln auch organische Buildersubstanzen eingesetzt werden. Brauchbare organische Buildersubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Salze eingesetzten Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Natriumsalze der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure.

Als Builder- beziehungsweise Cobuilder-Komponenten geeignet sind insbesondere aber auch polymere Polycarboxylate, beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, insbesondere solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150.000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methyacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5.000 bis 200.000, vorzugsweise 10.000 bis 120.000 und insbesondere 50.000 bis 100.000. Geeignet sind insbesondere auch Terpolymere wie sie in den DE-C-42 21 381 und DE-A-43 00 722 beschrieben werden.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen. Auf das allgemeine Fachwissen kann hier verwiesen werden. Die erfindungsgemäßen Waschmittel können weiterhin in einer bevorzugten Ausführungsform Bleichmittel und Bleichaktivatoren enthalten. Die in Waschmitteln üblichen Bleichmittel sind in Wasser H2O2-liefernde Verbindungen wie das Natriumperborattetrahydrat und -monohydrat oder auch Perborax. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger insbesondere durch Peroxohydrate, wie Peroxycarbonate, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoffperhydrat- und Melaminperhydratverbindungen sowie durch persaure Salze oder Persäuren ersetzt sein.

Um beim Waschen bei Temperaturen unterhalb 60°C eine verbesserte Bleichwirkung zu erzielen, können die bekannten Bleichaktivatoren eingesetzt werden, die mit H₂O₂ organische Persäuren bilden. Beispiele sind entsprechende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureester und dergleichen.

Weitere übliche Waschmittelkomponenten, die auch erfindungsgemäß mitverwendet werden können, sind optische Aufheller, Enzyme aus den Klassen der Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Zellulasen, Schauminhibitoren, textilweichmachende Zusätze und weitere in Textilwaschmitteln übliche Zusatzstoffe.

Geeignete Rahmenrezepturen für die Textilwaschmittel in ihrer Gesamtheit entsprechen beispielsweise den folgenden Mengenangaben:

5 bis 40 Gew.-% Aniontensid

1 bis 20 Gew.-% nichtionische Tenside

10 bis 65 Gew.-% Builder

bis 35 Gew.-%, vorzugsweise bis 15 Gew.-% Alkalikomponente

bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis 7 Gew.-% Cobuilder

bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-% Bleichmittel

bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-% Bleichaktivator

bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-% Alkalisilikat

0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer Substanz aus der Gruppe der

Schauminhibitoren, Schaumverstärker, Textilweichmacher, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufheller, Farbstoffe, Stellmittel, Füllmittel und

1 bis 20 Gew.-% Wasser.

Geeignete Zubereitungsformen für solche Waschmittelformulierungen sind insbesondere die in zahlreichen Veröffentlichungen der Anmelderin beschriebenen schütt- und rieselfähigen hochverdichteten Extrudate in Kornform. Die erfindungsgemäße Lehre ist allerdings nicht auf diese bestimmte Anbietungsform eingeschränkt.

Beispiele

Beispiel 1

Gemäß der Lehre der zuvor benannten DE-A 42 34 376 wird unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas im Rahmen einer Sprühtrocknung ein rieselfähiges kornförmiges Mischgut aus einem $C_{16/18}$ -Fettalkoholsulfat (Handelsprodukt "Sulfopon T 55" der Anmelderin) und Soda im Mischungsverhältnis des Aniontensides auf FAS-Basis/Soda von 97:3 hergestellt.

In einer nachfolgenden Beladungsstufe wird in einer auf 30°C erwärmten Wirbelschicht des zuvor benannten Compounds - Hilfsgasstrom erwärmte Luft mit einer Einsatztemperatur von 35°C - als Endgruppen-verschlossenes Niotensid im Sinne der erfindungsgemäßen Definition eine auf 40°C erwärmte Schmelze des von der Anmelderin unter dem Handelsnamen "Dehypon LT 104" vertriebenen C12-18-Fettalkohololigoethoxylats mit im Schnitt 10 E0-Gruppen im Molekül und dem Endgruppenverschluß mittels n-Butanol in das körnige Gut eingetragen. Eine erste Probenentnahme des beladenen Mehrkomponentengutes erfolgt nach dem Auftrag von 7,5 Gew.-% der Niotensidkomponente "Dehypon LT 104", eine zweite Probe wird nach Auftrag von 15 Gew.-% der Niotensidkomponente entnommen. Die angegebenen Mengen an Niotensid beziehen sich jeweils auf das unbehandelte Trägercompound.

Der Eintrag des angegebenen Endgruppen-verschlossenen Niotensides in das in der Wirbelschicht befindliche Gut wird jetzt fortgesetzt, bis insgesamt 25 Gew.-% des "Dehypon LT 104" in das Trägercompound eingetragen worden sind.

Das beladene Gut wird in Flaschen abgefüllt und mehrere Tage bei Raumtemperatur stehend gehalten. Zwischendurch wird durch kräftiges Umschütteln einer intermediär auftretenden Verklebung der Partikel entgegengewirkt.

Das selbst im Falle der Beladung mit 25 Gew.-% Dehypon weitgehend frei fließende Feststoffmaterial wird nachfolgend zur Bestimmung der

Löslichkeit einem Standardlöslichkeitstest mit Erfassung des Rückstandes unterworfen. Hierzu gilt im einzelnen:

Das jeweils zu bestimmende Material wird in einer Menge von 5 g in 500 ml Wasser bei einer Temperatur von 25°C, 35°C und 50°C eingegeben und jeweils mit einer Rührerdrehzahl von 1.000 Upm für den Zeitraum von 90 Sekunden intensiv vermischt. Nachfolgend wird der ungelöste Rückstand über ein Sieb mit einer Maschenweite von 200 µm abgetrennt, bei einer Temperatur von 80°C für den Zeitraum von 12 Stunden getrocknet und dann gewogen. Hierbei werden die in der Tabelle 1 angegebenen Werte ermittelt:

Zusätzlich wird die Lösezeit nach der Leitfähigkeitsmethode in Sekunden bei 25°C und bei 50°C bestimmt. Die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Werte geben dabei die Zeitdauer bis zum Erreichen von 90% des maximalen Leitfähigkeitswertes an.

Tabelle 1

Niotensidzugabe zu dampfgetrocknetem Sulfopon/Soda-Com- pound (97/3)	Rückstandsmenge auf Sieb (Maschenweite 200 µm) in % bei		Lösezeit nach Leit- fähigkeitsmethode (90%) in Sekunden bei		
	25°C	35°C	50°C	25°C	50°C
kein Niotensid	59,9	12,6	0,04	113	23
7,5% Dehypon LT 104	47,7	3,4	0,02	42	20
15% Dehypon LT 104	39,2	4,7	0,06	42	18
25% Dehypon LT 104	22,9	2,1	0,02	39	20

Beispiel 2

In einem weiteren Ansatz wird im Rahmen eines konventionellen Trocknungsverfahrens in der Wirbelschicht in einer Glatt-Apparatur unter Einsatz von Warmluft als Träger- und Trocknungsgas eine wäßrige Zubereitung einer Abmischung von Aniontensid auf FAS-Basis (Sulfopon 12/18 W), Natriumsulfat und dem Endgruppen-verschlossenen Niotensid Dehypon LT 104 zu einem kornförmigen Gut aufgetrocknet. Das Mischungsverhältnis der drei genannten Komponenten ist dabei wie folgt gewählt: Sulfopon(R) 12/18 W 74,3 Gew.-%, Na2SO4 16,3 Gew.-% und Dehypon(R) LT 104 7,4 Gew.-%. Das körnige Trockengut hat ein Schüttgewicht von 490 g/l und die nachfolgende Korngrößenverteilung in mm (Siebanalyse):

>	1,6 mm	2,5%	0,4 mm	19,2%
	1,0 mm	18,7%	0,2 mm	6,0%
	0,8 mm	19,7%	0,1 mm	4,3%
	0,6 mm	29,4%	0,05 mm	0,1%

An der Fraktion der Korngrößen von 0,6 bis 0,8 mm wird das Löseverhalten durch Rückstandsmessung in Wasser bei 30°C bestimmt. Hierzu wird die zu untersuchende Kornfraktion unter Einsatz eines Magnetrührers in Wasser bei 30°C für einen vorbestimmten Zeitraum gerührt. Der ungelöste Rückstand wird abgetrennt, getrocknet und gewichtsmäßig bestimmt. Im einzelnen gelten die nachfolgenden Arbeitsbedingungen:

Bedingungen:

30°C Stadtwasser, 5 g/l Waschmittel (0,6 - 0,8 mm) 5 Minuten

Arbeitsweise:

Schwarzer Baumwollnessel für Nutsche mit 13 cm Durchmesser zurechtschneiden und auswiegen.

Temperiertes Wasser (0,5 1) durch einen Magnetrührer (z.B. Fabrikat Janke u. Kundel) 4 cm mit großer Rührgeschwindigkeit in turbulente Bewegung bringen. 600 ml Becherglas hohe Form. 2,5 g Waschmittel langsam in den

gebildeten Strudel schütten und 10 Sekunden rühren lassen (Korngröße 0,6 - 0,8 mm). Rührer stoppen. Vor Ablauf der Lösezeit Rührer nochmals 10 Sekunden in Bewegung setzen. Waschmittellösung in die mit schwarzem Nessel ausgelegte Nutsche (Durchmesser 13 cm) schütten. Nach Absaugen der Waschmittellösung bleibt das ungelöste Waschmittel auf dem Nessel zurück.

Anschließend wird das Filter bei 60°C im Trockenschrank bis zur Ge-wichtskonstanz getrocknet (über Nacht).

Nach dem Abkühlen wird das Filter ausgewogen. Das ungelöste Waschmittel wird als Differenz zwischen Filtergewicht und Rückstand in % von der Waschmitteleinwaage errechnet.

Ermittelt werden die Rückstandswerte einerseits an der zuvor definierten Dehypon LT 104 enthaltenden Rezeptur (Korngröße 0,6 bis 0,8 mm), zum anderen an der gleichen Korngrößenfraktion einer Niotensid-freien, sonst aber identischen FAS/Na₂SO₄-Rezeptur. Die bestimmten Rückstandswerte sind wie folgt:

Standardrezeptur ohne Zusatz von Niotensid : 51,6 Gew.-%; Erfindungsgemäßes niotensidhaltiges Mehrstoffgemisch : 19,4 Gew.-%

Ansprüche

- Verwendung von nichtionischen Tensidverbindungen aus der Klasse der bei Raumtemperatur wasserlöslichen, mit Endgruppen-verschlossenen Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate (Endgruppen-verschlossene Niotenside EVNT) zur Steigerung und/oder Beschleunigung der Löslichkeit wasch- und reinigungsaktiver Aniontensidsalze auf Fettalkoholsulfat-Basis in wäßrigen Flotten auch schon im Temperaturbereich unterhalb 50°C.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die EVNT zusammen mit bei Raumtemperatur und insbesondere im Temperaturbereich bis wenigstens 40°C schwerlöslichen Aniontensiden auf Basis von FAS-Salzen, insbesondere entsprechenden Alkalisalzen, verwendet werden.
- 3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die EVNT zur Löslichkeitsverbesserung von FAS-Aniontensiden auf Basis von Fettalkoholen mit wenigstens 16 C-Atomen im Molekül verwendet werden, wobei insbesondere wenigstens überwiegend gesättigte und im Temperaturbereich von 20 bis 40°C in wäßriger Flotte schwerlösliche C16/18--FAS-Aniontenside zum Einsatz kommen.
- 4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß EVNT auf Basis endständig veretherter Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate eingesetzt werden, deren Fettalkoholreste wenigstens 8 C-Atome, insbesondere 10 bis 22 C-Atome, aufweisen und deren endständige Ethergruppen sich bevorzugt von geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen insbesondere monofunktionellen Alkanolen mit 1 bis zu 15 C-Atomen ableiten.
- 5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß EVNT eingesetzt werden, deren Trübungspunkte bei wenigstens 12 bis 15°C und vorzugsweise bei wenigstens 20 bis 25°C liegen, wobei weiterhin

entsprechende Verbindungen mit Fließpunkten von höchstens 45°C und insbesondere unterhalb 35°C besonders bevorzugt sein können.

- 6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als EVNT Endgruppen-verschlossene Fettalkohol-Ethoxylate von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden, deren Oligo-EO-Reste 5 bis 20 und insbesondere 7 bis 15 EO-Einheiten aufweisen, die weiterhin bevorzugt mit C_{1-8} -monofunktionellen Alkoholen endständig verethert sind.
- 7. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Mengenverhältnisse der EVNT/FAS-Aniontenside im Bereich von 5:95 bis 95:5 und vorzugsweise von 10:90 bis 90:1 und insbesondere von 85:15 bis 40:60 eingesetzt werden.
- 8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die EVNT gemeinsam mit weiteren Lösungsvermittlern für die im Temperaturbereich bis 50°C schwerlöslichen FAS-Aniontenside eingesetzt werden, wobei die Mitverwendung begrenzter Mengen an C10/14-FAS-Aniontensiden bevorzugt ist.
- Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß EVNT mit Hydroxylzahlen von höchstens 25, vorzugsweise gleich/kleiner 15 und insbesondere kleiner 10 eingesetzt werden.
- 10. Für den Einsatz in der Textilwäsche auch bei niederen Flottentemperaturen geeignetes Aniontensid/Niotensid-Feststoffcompound, enthaltend als Aniontensid-Komponente wenigstens anteilsweise bei Flottentemperaturen unterhalb 50°C schwerlösliche FAS-Salze, insbesondere Alkalisalze von gesättigten C16/18-Fettalkoholsulfaten gewünschtenfalls in Abmischung mit weiteren Wert- und/oder Hilfsstoffen aus dem Bereich der Textilwaschmittel dadurch gekennzeichnet, daß als lösungsvermittelnde Niotensidkomponente bei Raumtemperatur wasserlösliche, mit Endgruppen-verschlossene Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder Propoxylate mit Hydroxylzahlen gleich/kleiner 25, vorzugsweise kleiner 10, vorliegen.

- 11. Feststoffcompound nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Ether-Endgruppen-verschlossene Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate mit Niotensidcharakter in wenigstens weitgehend homogener Abmischung mit den schwerlöslichen FAS-Aniontensiden enthält.
- 12. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Niontensidkomponente veretherte Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate vorliegen, deren Fettalkoholreste wenigstens 8 C-Atome, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18 C-Atome, aufweisen und dabei Oligo-EO- und/oder -PO-Reste mit 5 bis 20 und insbesondere 7 bis 15 EO- und/oder -PO-Einheiten enthalten, die mit monofunktionellen Alkoholen mit bis zu 12 C-Atomen vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen Endgruppen-verethert sind.
- 13. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die lösungsvermittelnden Niontenside Trübungspunkte in wäßriger Flotte von wenigstens 10°C bis 15°C vorzugsweise von wenigstens 20 bis 25°C und dabei weiterhin bevorzugt Fließpunkte von höchstens 45°C und insbesondere unterhalb 35°C aufweisen.
- 14. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die lösungsvermittelnden Niotenside wenigstens anteilig durch Eintrag einer fließfähigen Zubereitung dieser Komponente, insbesondere entsprechender Schmelzen, in vorgebildetes Aniontensid-Feststoffgut eingemischt worden sind.
- 15. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Niotensidkomponente als Imprägniermasse auf beziehungsweise in einem schwerlöslichen FAS-Trägerbead mit bevorzugt mikroporöser Grundstruktur vorliegt.
- 16. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es die Niotensidkomponente als Beladung eines schwerlösliche FAS-Aniontenside enthaltenden Trägerbeads aufweist, das unter Mitverwendung von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas aus wasserhaltigen Zubereitungen der Trägerbeadmasse aufgetrocknet worden ist.

- 17. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es die schwerlöslichen FAS-Aniontenside und die lösungsvermittelnden Niotenside in Mengenverhältnissen (Gewichtsanteile FAS:Niontensid) von 90:10 bis 30:70, vorzugsweise von 85:15 bis 40:60 und inbesondere in Mengenverhältnissen von 75:25 bis 50:50 enthält.
- 18. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es im porösen Feststoffträgerbead die schwerlöslichen FAS-Aniontenside in Abmischung mit wasserlöslichen und/oder feinteilig wasserunlöslichen anorganischen und/oder organischen Wertstoffen aus dem Bereich der Textilwaschmittel enthält, die insbesondere so ausgewählt sein können, daß das getrocknete Trägerbead im Temperaturbereich von 100 bis 110°C als Feststoff vorliegt, dessen Plastizität und Oberflächenklebrigkeit derart eingeschränkt sind, daß substantielle Verklebungen der Teilchen miteinander und/oder Verklebungen deren offenporigen Innenstruktur auch unter der Bedingungen der Einwirkung von überhitztem Wasserdampfes ausscheiden.
- 19. Feststoffcompound nach Ansprüchen 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es als schütt- und rieselfähiges Gut mit Schüttdichten von wenigstens 350 bis 400 g/l, vorzugsweise von wenigstens 550 g/l und insbesondere oberhalb 600 g/l ausgebildet ist.
- 20. Textilwaschmittel, insbesondere in Form eines verdichteten schütt- und rieselfähigen Feststoffgutes mit Schüttdichten von wenigstens 500 g/l, insbesondere von wenigstens 700 g/l, enthaltend anionische und nichtionische waschaktive Tensidverbindungen, anorganische und/oder organische Builderkomponenten und gewünschtenfalls weitere Wert- und/oder Hilfsstoffe aus dem Bereich der Textilwaschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Temperaturen gleich/kleiner 40°C schwerlösliche Aniontenside auf Basis von Fettalkoholsulfaten, insbesondere Alkalisalze von gesättigten C16/18-FAS, zusammem mit nichtionischen Tensidverbindungen aus der Klasse der bei Raumtemperatur wasserlöslichen, mit Endgruppen-verschlossenen Fettalkohol-Oligo-Ethoxylate und/oder -Propoxylate (EVNT) enthalten.

- 21. Textilwaschmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Mitverwendung von Aniontensid/Niotensid-Compounds gemäß Ansprüchen 10 bis 19 aufgebaut sind.
- 22. Verwendung der Textilwaschmittel nach Ansprüchen 20 und 21 zur Textilwäsche bei Flottentemperaturen gleich/kleiner 50°C, insbesondere im Temperaturbereich von 20 bis 40°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. al Application No PCT/EP 96/03046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D1/83 C11D17/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category * 10,11 WO,A,92 14809 (HENKEL KGAA) 3 X September 1992 see page 2, paragraph 2 see page 4, line 2 see page 5, line $\overline{4}$ - line 7 see page 10, last paragraph; claims 1,7 WO, A, 94 16052 (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV Α (NL)) 21 July 1994 see claims 1,6; example 12 1 EP,A,0 224 167 (HENKEL KGAA) 3 June 1987 A see claim 1 Patent family members are listed in annex. IX. Further documents are listed in the continuation of box C. "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "X" document of particular relevance; the claimed invention 'E' earlier document but published on or after the international cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docudocument referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 31,10,96 14 October 1996 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Loiselet-Taisne, S Fax (+31-70) 340-3016

1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No PCT/EP 96/03046

		PCI/EP 30/C	
	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Re	levant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		
Α	WO,A,95 08616 (HENKEL KGAA; SCHMID KARL (DE); SYLDATH ANDREAS (DE); KISCHKEL DITM) 30 March 1995 cited in the application see page 1, line 2; claims see page 6		1 10
Α	WO,A,94 28109 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8 December 1994 see claim 1; examples		1,10
		·	
			·
	*		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

unformation on patent family members

Intern al Application No
PCT/EP 96/03046

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO-A-9214809	03-09-92	DE-A- AT-T- DE-D- EP-A- ES-T- JP-T-	4105851 123801 59202552 0573448 2073288 6505042	27-08-92 15-06-95 20-07-95 15-12-93 01-08-95 09-06-94	
W0-A-9416052	21-07-94	AU-A- BR-A- CA-A- EP-A- JP-T- ZA-A-	5814294 9307809 2153312 0678119 8505177 9309731	15-08-94 14-11-95 21-07-94 25-10-95 04-06-96 28-06-95	
EP-A-0224167	03-06-87	DE-A- JP-A-	3541535 62136235	27-05-87 19-06-87	
WO-A-9508616	30-03-95	DE-A- DE-A- EP-A-	4332373 4403323 0720644	30-03-95 10-08-95 10-07-96	
WO-A-9428109	08-12-94	AU-A- AU-A- CZ-A- CZ-A- WO-A- EP-A- EP-A- PL-A- PL-A-	6648494 6648594 9503099 9503100 9428098 0700428 0700427 311748 311749	20-12-94 20-12-94 15-05-96 15-05-96 08-12-94 13-03-96 18-03-96	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen PCT/EP 96/03046

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C11D1/83 C11D17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüstoss gehörende Verössenllichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete sallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)

Kategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	WO,A,92 14809 (HENKEL KGAA) 3.September 1992 siehe Seite 2, Absatz 2 siehe Seite 4, Zeile 2 siehe Seite 5, Zeile 4 - Zeile 7 siehe Seite 10, letzter Absatz; Ansprüche 1,7	10,11
Α	WO,A,94 16052 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 21.Juli 1994 siehe Ansprüche 1,6; Beispiel 12	1
A	EP,A,O 224 167 (HENKEL KGAA) 3.Juni 1987 siehe Anspruch 1	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentiamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
 eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneldedahum, aber nach
 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneldedahum, aber nach
 '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14.0ktober 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiam 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

31.10.96

Loiselet-Taisne, S

Formbiatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

DEICHOOD - 1410 - 070405044 1 -

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03046

(Foresezu	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Telle	Betr. Anspruch Nr.
Α ,	WO,A,95 08616 (HENKEL KGAA ;SCHMID KARL (DE); SYLDATH ANDREAS (DE); KISCHKEL DITM) 30.März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 2; Ansprüche siehe Seite 6 WO,A,94 28109 (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 8.Dezember 1994 siehe Anspruch 1; Beispiele		1,10
	-		
·			
			·
·			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen PCT/EP 96/03046

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffendichung
WO-A-9214809	03-09-92	DE-A- 4105851 AT-T- 123801 DE-D- 59202552 EP-A- 0573448 ES-T- 2073288 JP-T- 6505042	27-08-92 15-06-95 20-07-95 15-12-93 01-08-95 09-06-94
WO-A-9416052	21-07-94	AU-A- 5814294 BR-A- 9307809 CA-A- 2153312 EP-A- 0678119 JP-T- 8505177 ZA-A- 9309731	15-08-94 14-11-95 21-07-94 25-10-95 04-06-96 28-06-95
EP-A-0224167	03-06-87	DE-A- 3541535 JP-A- 62136235	27-05-87 19-06-87
WO-A-9508616	30-03-95	DE-A- 4332373 DE-A- 4403323 EP-A- 0720644	30-03-95 10-08-95 10-07-96
WO-A-9428109	08-12-94	AU-A- 6648494 AU-A- 6648594 CZ-A- 9503099 CZ-A- 9503100 WO-A- 9428098 EP-A- 0700428 EP-A- 0700427 PL-A- 311748 PL-A- 311749	20-12-94 20-12-94 15-05-96 15-05-96 08-12-94 13-03-96 18-03-96